

## Über Lichenin.

Von **M. Hönig** und **St. Schubert**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Das in der *Cetraria islandica* und einigen anderen Flechten in beträchtlicher Menge vorkommende sogenannte Lichenin ist einer der am wenigsten bekannten Körper in der Gruppe der Kohlenhydrate. Der Grund hievon liegt wohl einerseits in der Schwierigkeit der Behandlung dieses Gegenstandes und der zum Studium wenig einladenden Form desselben, anderseits in der anscheinend minderen Bedeutung dieses Körpers der Wichtigkeit anderer Kohlenhydrate gegenüber.

Dem entsprechend finden wir denn sowohl in der Specialliteratur über Lichenin als auch in den einzelnen Handbüchern diesbezüglich so divergirende Angaben, dass man über die Natur und Individualität dieses Stoffes kaum ein klares Bild gewinnen kann.

Wir glaubten daher unsomehr dem Gegenstande Interesse abgewinnen zu können, als über denselben seit geraumer Zeit eingehendere Berichte überhaupt fehlen. Das im Nachstehenden über den Gegenstand Gesagte möge denn als Einleitung für weitere Mittheilungen angesehen werden, die wir in einer späteren Abhandlung zu machen gedenken.

Die in der Literatur über Lichenin bisher niedergelegten Ansichten gehen sowohl bezüglich der Individualität als auch betreffs der Stellung desselben und seiner Beziehungen zu den anderen Kohlenhydraten weit auseinander. Es galt anfangs als einheitlicher Stoff und wurde zuerst zu den Pflanzenschleimen, späterhin von Berzelius seiner Jodreaction wegen zu den Stärkearten gezählt und daher allgemein Flechtenstärkemehl oder Moosstärkemehl genannt, obwohl ihm gerade die charakteristische Eigenschaft des Amylums, in gesonderten, organisirten

Körnern aufzutreten, gänzlich abgeht. Vogel hielt dasselbe für einen celluloseartigen Stoff und erklärte es mit dem Amyloid für identisch, da es, wie dieses, die Zellenwandungen der Flechten ausmacht, Maschke stellte es hinwiederum mit seiner löslichen Stärke in Parallele und glaubte es aus gewöhnlichem Stärkemehl durch den Einfluss der in der *Cetraria* vorkommenden freien Säure entstanden.

Dass unter dem als Lichenin bezeichneten Körper nicht ein einheitliches Kohlenhydrat zu verstehen sei, ist aus den Arbeiten von Payen und Mulder, späterhin Knopp und Schnedermann und Berg zu entnehmen.

Nach Payen enthält *Cetraria islandica* neben Lichenin auch Inulin und nicht organisirte Stärke, und in ähnlichem Sinne behauptet Mulder, man müsse im isländischen Moose das Moosstärkemehl und das gewöhnliche Stärkemehl, welches sich in kleiner Menge darin vorfindet, unterscheiden.

Die beiden letztgenannten Forscher sowie auch Berg, welcher die letzte Arbeit über diesen Gegenstand geliefert und in der *Cetraria* gleichfalls zwei isomere, aber verschiedene Körper annimmt, nämlich das gallertige Lichenin und den jodbläuenden Stoff (Mulder's gewöhnliches Stärkemehl), kamen der Wahrheit am nächsten, während die diesbezüglichen Anschauungen von Knopp und Schnedermann auf Irrthum beruhen und hier kein weiteres Interesse beanspruchen.

Die Aufgabe, die wir uns in der vorliegenden Arbeit gestellt hatten, musste sich daher vor allem darauf beschränken, zunächst in Erfahrung zu bringen, welcher Natur das Lichenin, d. h. die in den heissen Auszügen der *Cetraria islandica* enthaltenen Stoffe seien und inwieweit die bisherigen Anschauungen gerechtfertigt erscheinen.

Eine grössere Partie (in der Regel 200 g) des trockenen und sortirten Mooses wurde vorerst mit einer 1—2 procentigen Auflösung von  $K_2CO_3$  12 Stunden hindurch behandelt und nach dem Abgiessen des tief gefärbten Auszuges auf ein Sieb gebracht, unter einem Wasserstrahl gewaschen und in hohen Cylindergefässen durch längeres Liegen in Wasser, welches öfter gewechselt wurde, von den letzten Resten des Alkalis befreit. Das so präparirte Moos hatte stets eine frische grüne Färbung und

besass nichts von seinem früheren bitteren Geschmack. Nach dem Waschen wurde das Moos ungefähr mit der 20-fachen Menge destillirten Wassers zwei Stunden hindurch gekocht und der Absud noch in heissem Zustande durch dichte Leinwand colirt. Die Filtrate erscheinen, selbst nach dem intensivsten Reinigen und Waschen des Rohmaterials, stets trüb und gelbgefärbt und setzen nach dem Erkalten eine compacte grauweisse Gallerte in reichlicher Menge ab. Diese Gallertmassen, die nach dem Abfiltriren und Waschen mit kaltem Wasser eine deutliche Jodreaction geben, repräsentiren nun jenen Körper, der bisher in den meisten Fällen als Lichenin bezeichnet wurde. Dieselben schrumpfen beim Trocknen unter bedeutendem Wasserverluste zu hornartigen, grau bis schwarz gefärbten Massen ein, die schwer zerreiblich sind und sich in heissem Wasser viel schwerer als zuvor lösen. Aus den wässrigen Lösungen fällt Alkohol geblich gefärbte, sich zusammenballende Niederschläge, die in feuchtem Zustande ziemlich leicht löslich sind und mit Jod blau bis grün gefärbt werden. Die Lösungen sind stark opalisirend, werden aber klar auf einen geringen Zusatz von Kalilauge hin. Einige Polarisationsversuche, welche mit solchen Lösungen, von verschiedenen Darstellungen stammend, ausgeführt wurden, lieferten so variable Zahlen, dass die bereits von Anderen behauptete Ansicht von dem Vorhandensein zweier verschiedener Körper neue Bestätigung fand.

Um die Trennung dieser Substanzen zu bewerkstelligen, wurden mehrere Wege eingeschlagen, von denen schliesslich der folgende, als der beste und bequemste, stets zu günstigen Resultaten führte: Die aus den filtrirten Extracten ursprünglich ausgeschiedenen Gallerten wurden nach dem Decantiren der darüber stehenden mehr oder weniger klaren Flüssigkeit in feuchtem Zustande in reichlichen Mengen heissen Wassers gelöst und auf einem Warmbadtrichter von den noch vorhandenen Verunreinigungen filtrirt. Letztere Operation geht zwar langsam, bei Beobachtung der hiebei nothwendigen Massregeln aber anstandslos von statten.

Es ist nicht empfehlenswerth, sich hiebei der Wasserluftpumpe zu bedienen, da die stets heiss gehaltenen Lösungen ein gänzlich Aufweichen und in Folge dessen ein bald eintretendes

Reissen des Filters veranlassen; man bedient sich am besten eines Faltenfilters, das nach einiger Zeit gewechselt werden muss.

Die so erhaltenen Filtrate setzen nach dem Erkalten den grössten Theil ihres gelösten Inhaltes in Form der bekannten gallertigen Niederschläge ab, die sich besonders dann leicht filtriren und waschen lassen, wenn sie durch Ausfrieren der Lösungen erhalten wurden.

Der bisher beschriebenen Operation mussten die Gallerten in der Regel dreimal unterzogen werden, bis schliesslich ein Product resultirte, das mit Jod weder in festem noch in gelöstem Zustande eine Reaction gab. Behufs weiterer Reinigung und Verarbeitung wurde es aus heiss bereiteten wässrigen Lösungen mittelst Alkohol gefällt und in feuchtem Zustande aufbewahrt.

Die äusseren Eigenschaften dieses Körpers, für den wir den Namen Lichenin beibehalten wollen, sind, bis auf die Jodreaction, die der ursprünglichen Gallerte:

Derselbe besitzt keinen Geschmack, ist in kaltem Wasser schwer löslich und liefert in heissem Wasser Solutionen, die stets trüb erscheinen und in diesem Zustande auch nicht polarisirt werden konnten. Lässt man solche Lösungen gefrieren, so erhält man beim langsamen Aufthauen den weitaus grössten Theil des gelöst gewesenen Körpers in fester Form wieder. Derselbe gleicht dann äusserlich und unter dem Mikroskop gefrorenem Stärkekleister.

Jod und Schwefelsäure bewirken keine Blaufärbung, wie etwa beim Amyloid; concentrirte Schwefelsäure wirkt auf die trockene Substanz sehr schwer, auf die feuchte nur wenig lösend ein. Dagegen wird dieselbe ohne besondere Schwierigkeiten in concentrirter Salzsäure aufgenommen, und zwar wieder die feuchte Masse leichter als die trockene und hornartige.

Aus letzteren Lösungen, die stets gelb bis braun gefärbt sind, fällt überschüssiger Alkohol bisweilen schneeweisse Niederschläge, die den ursprünglichen und unverändert gebliebenen Körper repräsentiren, sofern die Einwirkung der rauchenden Salzsäure nicht von längerer Dauer war. Bleiben dagegen die durch Verreiben der Gallerte mit Salzsäure erhaltenen Lösungen längere Zeit sich selbst überlassen, so geht die ursprüngliche

Substanz in leichter lösliche Modificationen über, die mittelst Alkohol aus den salzsauren Lösungen gefällt werden können.

Diese Modificationen sind dextrinartige Umsetzungsproducte des Lichenins und identisch mit Dextrinen, die wir bei der Verzuckerung desselben mittelst verdünnter Schwefelsäure erhielten und die später besprochen werden sollen.

Die wässrigen Lösungen des Lichenins geben gleich dem Amylum mit Gerbsäure und Bleiessig einen reichlichen Niederschlag, werden aber durch Bleizucker, Kalk- und Barytwasser nicht gefällt.

### Einwirkung verdünnter, kochender Säuren auf Lichenin.

Das die im isländischen Moose vorfindbaren Kohlenhydrate beim Kochen mit verdünnten Säuren einen gährungsfähigen Zucker liefern, berichtet bereits Kirchoff. Von Stenberg wurde sogar der Versuch gemacht, die *Cetraria*, sowie einige andere licheninhaltigen Flechten zur Spiritusfabrication zu verwenden. Über die Natur des aus dem Lichenin hervorgehenden Zuckers existirten aber bis vor kurzem keine sicheren Angaben, so dass selbst so viel gelesene Handbücher wie Husemann und Ebermayer über diesen Gegenstand keine bestimmten Aufzeichnungen zu bringen vermochten. In Gmelin's Handbuch findet sich auf pag. 741 die einfache Thatsache registrirt, dass sich aus Lichenin Rechtstraubenzucker bilde; dasselbe sagen Knop und Schnedermann (J. pr. Chem. 40, auf pag. 397) aus. Nähere Daten sind aber nicht angegeben. Im vorigen Jahre berichtete R. W. Bauer<sup>1</sup> über die aus den in heissem Wasser löslichen Kohlenhydraten der *Cetraria* entstehende Zuckerart, für welche er ein Rotationsvermögen von  $(\alpha) D = + 46 \cdot 85^\circ$  findet und damit die Zugehörigkeit der Flechten-Kohlenhydrate zu der Dextrose liefernden Gruppe nachweist. Bemerken wollen wir hiezu, dass Bauer nur schwierig den gebildeten Zucker in krystallisirtem Zustande zu erhalten vermochte.

Es war naheliegend, dass wir auf die bisher angestellten Versuche und Erfahrungen hin die von uns hergestellten reinen

---

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. N. F. 34, pag. 50.

Gallertmassen des Lichenins gleichfalls einem Hydratationsprocesse unterworfen, um die Natur des hiebei entstehenden Zuckers definitiv festzustellen und sich in Folge dessen auch über die Stellung des vorliegenden Kohlenhydrates klar zu werden.

Die Verzuckerung wurde in der bei der Stärke üblichen Weise mittelst verdünnter 5-procentiger Schwefelsäure ausgeführt. Auf je 20 Grm. der festen Substanz kamen 1 Liter der verdünnten Säure. Die Kochdauer betrug 6 Stunden. Nach dem Ab-sättigen mit  $\text{BaCO}_3$  in der Hitze und Abfiltriren der entsäuerten Zuckerlösungen erhielten wir in allen Fällen äusserst klare, nur schwach gelb gefärbte Filtrate, die nach dem Eindampfen honig-ähnliche, sehr süsse syrupöse Massen darstellten. In der Regel erstarrte dieser Syrup nach dem Vermischen mit etwa 95% Alkohol bereits nach einigen Stunden zu einem festen Krystallbrei, der nach dem Abpressen fast rein weiss erschien. Beim Kochen mit 80—85% Alkohol wurde die Krystallmasse bis auf eine verschwindend kleine Menge eines sich flockig ausscheidenden Körpers gelöst, ohne dass beim Erkalten der so erhaltenen alkoholischen Solution eine weitere Ausscheidung von etwa vorhandenen Dextrinen erfolgte. Aus den Lösungen krystallisirt bald ein rein weisses Product.

Die von verschiedenen Darstellungen herrührenden, aus Alkohol mehrfach umkrystallisirten, rein weissen Präparate ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

1.  $L = 100$   $c = 2 \cdot 24$   $a = + 3 \cdot 525$  (nach  $1\frac{1}{2}$  tageslangem Stehen)<sup>1</sup>  
 $(\alpha)j = + 54 \cdot 36^\circ$
2.  $L = 100$   $c = 1 \cdot 9477$   $a = + 3 \cdot 13$  (nach 20-stündigem Stehen)  
 $(\alpha)j = + 55 \cdot 52^\circ$

Die wässrigen Lösungen zeigen frisch bereitet deutliche Birotation. In beiden Fällen waren die krystallisirten Producte

<sup>1</sup>  $c =$  Grm. trockene Substanz in 100 CC. Wasser.

$a =$  abgelesene Scalentheile für  $(\alpha)j = \frac{10^4 \cdot \alpha}{L \cdot c}$ , wobei

$\alpha = a \cdot 0 \cdot 3455$  ist.

über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

3. Eine bei 100° im Vacuum getrocknete Probe zeigte in ihrer wässrigen Lösung für

$$L = 100 \qquad c = 3 \cdot 2107 \qquad a = + 4 \cdot 88$$

$$(\alpha)_j = + 52 \cdot 51^\circ$$

Die vorstehenden Werthe sprechen dafür, dass wir es im vorliegenden Falle mit Dextrose, und zwar in Nr. 1 und 2 mit einem Hydrat derselben, in Nr. 3 mit einem Anhydrid zu thun haben.

Desgleichen stimmt das Kupferreductionsvermögen des gewonnenen Licheninzuckers mit jenem des Traubenzuckers vollkommen überein:

50 CCtm. einer 1 $\frac{0}{0}$  Lösung zersetzten 101·1 CCtm. Fehling'scher Lösung mit 4 Volumen Wasser verdünnt.

Die besonders leichte und elegante Überführung des Lichenins in krystallisirten Traubenzucker verdient umso grössere Beachtung, als die Menge des in der oben erwähnten Flechtenart enthaltenen Kohlenhydrates eine sehr beträchtliche ist und des in manchen Gegenden leicht zu beschaffenden Rohmaterials wegen auch in der Industrie Verwerthung finden könnte.

Das Lichenin verzuckert sich ungleich leichter als Cellulose und kann diesbezüglich nur der Stärke an die Seite gestellt werden.

Bei dem Verzuckerungsprocesse des Lichenins bilden sich analog wie bei der Stärke und Cellulose nichthydratisirte Zwischenglieder, die als Lichenin-Dextrine aufzufassen wären, die jedoch ein von den bisher bekannten Dextrinen anderer Kohlenhydrate völlig abweichendes Verhalten aufweisen.

Die beim Hydratationsprocesse des Lichenins successive zur Bildung gelangenden dextrinartigen Zwischenproducte zeigen ein constantes Verhalten gegen das polarisirte Licht, ihr Rotationsvermögen ist nämlich gleich Null, dagegen steigt mit der Löslichkeit das Reductionsvermögen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Dextrin 1. Eine Licheninlösung, die 20 Grm. fester Substanz auf 1 Liter 5-procentiger Schwefelsäure enthielt, wurde eine Stunde

in lebhaftem Kochen auf dem Rückflusskühler erhalten, hierauf mit einem kleinen Überschuss von  $\text{BaCO}_3$  abgesättigt, filtrirt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung fällt Alkohol einen schneeweissen, pulverförmigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein Product darstellt, welches leicht zerreiblich und reinem Stärkemehl ähnlich ist. Der Körper ist geschmacklos, klebt an den Zähnen und ist nur in heissem Wasser löslich. Die Lösungen sind klar und nicht opalisirend.

Aus denselben fällt nach dem Erkalten ein grosser Theil des festen Körpers flockig, beim Ausfrieren jedoch in Form sehr kleiner, regelmässiger, kugeliger Gebilde heraus.

Dadurch unterscheidet sich dieser Körper von den schwer löslichen Cellulosedextrinen, die sich aus ihren Lösungen weder freiwillig noch beim Gefrieren absetzen. Dass das vorliegende Product der Gruppe der Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  angehöre, lehrte eine Elementaranalyse.

0·1894 bei  $100^\circ\text{C}$ . getrocknete Substanz gaben 0·3064 Grm. Kohlensäure und 0·1084 Grm. Wasser, das sind  $44\cdot12\%$  Kohlenstoff und  $6\cdot38\%$  Wasserstoff.

Die wässerigen Lösungen des Dextrins werden mit Tannin und Bleiessig, nicht durch Barytwasser und Bleizucker gefällt.

Das Rotationsvermögen, das in einer concentrirten Lösung bestimmt wurde, ist gleich Null.

Dagegen ist das Kupferreductionsvermögen ein ziemlich beträchtliches:

Für  $S=0\cdot2559$ ,  $R=0\cdot0843$  berechnet sich  $R_1=0\cdot3294$ .<sup>1</sup>

Dextrin 2 wurde nach zweistündigem Kochen der Licheninlösung in derselben Weise erhalten.

Es ist etwas löslicher als das erstgenannte Dextrin und lässt sich nicht mehr so leicht ausfrieren.

Rotationsvermögen = Null.

$S=0\cdot0933$        $R=0\cdot0521$        $R_1=0\cdot5584$ .

Dextrin 3. Nach vierstündigem Kochen und Absättigen mit  $\text{BaCO}_3$  aus der filtrirten, stark eingeeengten Lösung durch einen

<sup>1</sup>  $S$  = Grm. wasserfreier Substanz, die zur Reduction gelangte.

$R$  = Grm. Kupferoxyd, die bei der Reduction geliefert wurden.

$R_1$  = Grm. Kupferoxyd, auf 1 Grm. wasserfreier Substanz bezogen.

grossen Überschuss von Alkohol gefällt. Der Niederschlag war stark hygroskopisch.

Rotationsvermögen = Null.

$$S = 0.4614 \quad R = 0.2780 \quad R_1 = 0.6025.$$

Die Lösungen der beiden letzten Dextrine werden durch Tannin und Bleiessig nicht mehr gefällt. Aus dem Verhalten der Dextrinlösungen im polarisirten Lichte ist zu schliessen, dass auch dem unveränderten Lichenin kein Rotationsvermögen zukommt.

Es wurde bereits im Eingange erwähnt, dass die aus den heissen Auszügen der Flechte zur Ausscheidung gelangten Gallerten des Lichenins mit Jod eine deutliche Blaufärbung geben. Viel intensiver tritt diese Reaction in den von den Gallerten ablaufenden Filtraten ein. In diesen Antheilen musste denn auch das zweite Kohlenhydrat, welches die Blaufärbung mit Jod hervorruft, gesucht werden.

Die stark verdünnten Filtrate wurden zu diesem Behufe eingedampft. Hierbei scheiden sich an der Oberfläche Gallerthäute von noch gelöst gebliebenem Lichenin ab, die mit dem zweiten Körper imprägnirt stets deutliche Jodreactionen zeigen.

Nach dem Erkalten und längeren Stehenlassen der eingeeengten Lösungen scheiden sich noch bedeutende Mengen von Lichenin ab.

Um letztere möglichst vollständig zu entfernen, empfiehlt es sich, die stark concentrirten Lösungen gefrieren zu lassen. Dabei wird allerdings durch das sich ausscheidende Lichenin etwas von dem zweiten Kohlenhydrate mitgerissen, aber dieser Weg ist noch immer vortheilhafter als etwa fractionirtes Füllen mittelst Alkohol, das nur schwer zum Ziele führt.

In dem Masse als die Lösungen freier an Lichenin werden, steigt das Rotationsvermögen derselben.

Es gelingt aber nicht, die Licheningallerte durch Ausfrieren vollständig zu entfernen, stets bleiben in der Flüssigkeit grosse Mengen der letzteren Substanz zurück, die durch das wiederholte Eindampfen löslich geworden, die Eigenschaft sich gallertig auszuscheiden verloren hat, und drücken das Rotationsvermögen oft bedeutend herab. Die zuletzt resultirenden, von der ausgefrorenen

Licheningallerte abfiltrirten Flüssigkeiten sind durch färbende Substanzen etc. stets stark verunreinigt und müssen daher durch ein- oder zweimaliges Umfällen mittels starken Alkohols gereinigt werden. Die gelb gefärbten, flockigen Niederschläge lösen sich in feuchtem Zustande leicht in kaltem Wasser zu meist trüben Flüssigkeiten und werden nach dem Trocknen zu hornartigen, schwer löslichen Massen. Sie bestehen zum grössten Theile aus dem sich mit Jod blau färbenden Kohlenhydrate und aus geringen Antheilen von Lichenin.

Dass letztere Substanz noch immer vorhanden ist, ergibt sich direct aus weiteren Versuchen, die sämmtlich mit dem Alkoholniederschlage ausgeführt wurden:

1. Ein Theil dieses Niederschlages wurde in wässriger Lösung zur Polarisation benützt.

Die feste Substanz der hiebei verwendeten Lösungen wurde durch Eindampfen und Trocknen des Rückstandes bei 100° C. bestimmt. Da sich die Rückstände stets als aschenhältig erwiesen, so wurden sie nach dem Trocknen verkohlt und die zurückgebliebene Asche in Abzug gebracht.

Wir fanden für

$$L = 100 \quad c = 0.4570 \quad a = + 1.36$$

$$(\alpha)_j = + 102.82^\circ$$

2. Ein zweiter und grösserer Antheil des Alkoholniederschlags wurde in wässriger Lösung mit frisch bereitetem Malzaufguss fünf Stunden hindurch bei 60° C. behandelt. Die Jodreaction, die mit der ursprünglichen Lösung ausgeführt deutlich blau ist, ändert sich rasch, indem sie bereits nach 3—4 Minuten einer Grünfärbung Platz macht, um nach weiteren drei Minuten gänzlich zu verschwinden.

Diastase wirkt demnach auf das mit Jod sich blaufärbende Kohlenhydrat ähnlich wie auf Stärke ein. Nach fünfstündigem Behandeln der mit Malzinfus versetzten Lösungen wurden letztere aufgekocht, filtrirt und die trüb durchlaufende Flüssigkeit mit dem anderthalbfachen Volumen 95% Alkohols versetzt. Es entstand ein ziemlich bedeutender Niederschlag, der auf Zusatz weiterer Mengen von Alkohol sich nicht gemehrt hat.

Um sicher zu sein, dass mit dem Alkohol nicht etwa noch vorhandene Dextrine des zugesetzten Malzaufgusses mitgefällt

wurden, wurde mit demselben ein Parallelversuch unter Einhaltung derselben Bedingungen (als Dauer der Einwirkung, Concentration, Temperatur etc.) ausgeführt. Man konnte sich überzeugen, dass nach beendigter Operation ein dreifaches Volumen zugesetzten Alkohols keine Trübung verursachte. Es musste daher der in der ersten Lösung erzeugte Niederschlag einem Körper angehören, der von Diastase intact geblieben ist.

Dieser Niederschlag löste sich nicht vollkommen in kaltem Wasser. Der gallertige, ungelöste Rückstand bestand aus Lichenin, das in Lösung Gegangene ergab im polarisirten Lichte für

$$L = 100 \quad c = 0.5166 \quad a = + 2.25 \\ (\alpha)_j = + 150.47^\circ$$

Der gefundene Rotationswerth deutet auf eine in der Lösung befindliche hoch polarisirende Substanz hin, die als ein durch Diastase erzeugtes dextrinartiges Derivat des sich mit Jod blau färbenden Kohlenhydrates anzusehen ist.

3. Der Alkoholniederschlag wurde nochmals in Wasser gelöst und einer fractionirten Fällung mittelst Alkohol unterworfen.

Es gelingt nicht, die blau sich färbende Substanz von den letzten Resten des Lichenins zu trennen, da bei noch so vorsichtigem Zusatz von Alkohol der entstehende Niederschlag neben dem Lichenin auch den grössten Theil des gesuchten Körpers enthält. Die Filtrate besitzen dann nur mehr wenig feste Substanz gelöst, die auf weiteren Zusatz von Alkohol flockig niederfällt. Dieselbe gleicht nach längerem Liegen über Schwefelsäure trockenem Stärkekleister und löst sich in alkoholfuchtem Zustande leicht zu klaren, gelb gefärbten Solutionen, die sich mit Jod rothviolett bis roth färben, also die Reaction der Erythro-dextrine zeigen.

Es ist unzweifelhaft, dass wir es im vorliegenden Falle mit Umwandlungsproducten des mit Jod sich blau färbenden Kohlenhydrates zu thun haben.

$$\text{Für } L = 100 \quad c = 0.8336 \quad a = + 3.98 \\ (\alpha)_j = + 164.95^\circ.$$

Der gefundene Rotationswerth stimmt mit dem des Amylodextrins und der Erythro-dextrine gut überein, was zu dem Schlusse

berechtigt, dass der noch unveränderten und mit Jod sich blau färbenden Substanz ein höheres Polarisationsvermögen zukommt, also ähnlich dem der gewöhnlichen Stärke oder des Amylums.

Nach dem Verhalten des mit Jod blau sich färbenden Kohlenhydrates gegenüber Diastase, Jod und der Ebene des polarisirten Lichtes sind wir schon jetzt berechtigt, dasselbe als einen amyllumartigen Körper zu bezeichnen, der ungeformt und in löslicher Modification in der isländischen Flechte vorfindbar ist.

4. Der ursprüngliche Alkoholniederschlag wurde durch Verreiben mit concentrirter rauchender Salzsäure zur Lösung gebracht, letztere nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser abfiltrirt und, da fractionirtes Fällen Schwierigkeiten bereitete, mittelst Alkohol gänzlich ausgefällt.

Der erzeugte Niederschlag wurde nun, nachdem die Säure durch anhaltendes Waschen mit absolutem Alkohol entfernt worden war, noch auf dem Filter mit Wasser behandelt und das ablaufende Filtrat in zwei gleichen Portionen aufgefangen und in beiden Fällen auf sein Verhalten gegen Jod und im polarisirten Lichte untersucht.

Die erste Solution gab mit Jod eine tief burgunderrothe Färbung.

$$L = 100 \quad c = 5.0024 \quad a = + 23.52$$

$$(\alpha)j = + 162.44^\circ$$

Die zweite Lösung gab mit Jod eine hellrothe Färbung.

$$L = 100 \quad c = 1.8038 \quad a = + 7.605$$

$$(\alpha)j = 145.66^\circ$$

Der auf dem Filter noch gebliebene Rückstand wurde, da kaltes Wasser nur mehr geringe Antheile desselben zu lösen vermochten, in heissem Wasser gelöst, und, da die Lösung nach dem Erkalten trüb blieb, durch Kalilösung klar gemacht und polarisirt.

Jod bewirkte in der noch alkalifreien Lösung eine schwache Rothfärbung.

$$L = 100 \quad c = 1.809 \quad a = + 1.58$$

$$(\alpha)j = + 30.17^\circ$$

Aus diesen Daten ist abermals zu ersehen, dass die im Niederschlage enthaltenen Körper in der That von zweierlei Art sind. Zuerst gingen fast ausschliesslich nur Dextrine, welche durch Einwirkung der Salzsäure aus dem jodbläuenden Stoff entstanden, in Lösung über, bei weiterer Behandlung mit Wasser wurden von letzterem neben roth sich färbenden Dextrinen auch geringe Antheile des durch die Salzsäure löslicher gewordenen Lichenins aufgenommen, bis schliesslich fast nur das Lichenin mit einem geringen Reste der Dextrine am Filter blieb.

Es lehrt daher auch dieser letzte Versuch, dass die ursprünglichen und wie oben beschrieben wurde, erhaltenen Alkoholniederschläge, welche in ihrer Hauptmenge aus dem zweiten, mit Jod sich bläuendem Stoff bestehen, neben diesem stets noch geringe, schwer trennbare Antheile von Lichenin enthalten. Es geht dies besonders deutlich hervor, wenn man sich die Ergebnisse des ersten Versuches, wo das Rotationsvermögen durch das nicht rotirende Lichenin stark herabgedrückt erscheint, mit demjenigen der späteren Versuche vor Augen hält, in denen es wenigstens gelang, die auf verschiedene Art erzeugten, hoch rotirenden Dextrine des gesuchten Körpers zu isoliren.

Obzwar es uns auf diese Weise nicht gelang, diesen Körper selbst in unverändertem und reinem Zustande zu erhalten, so ist man auf Grund der gefundenen Thatsachen dennoch berechtigt, denselben als eine leichter lösliche, desorganisirte Modification der gewöhnlichen Stärke anzusehen.

Es dürfte daher empfehlenswerth sein, das zweite in der isländischen Flechte vorkommende und mit Jod sich blau färbende Kohlenhydrat mit dem Namen Flechtenstärke, der früher zur Bezeichnung für die Gesamtmasse der aus der Flechte ausziehbaren Kohlenhydrate gedient hatte, zu benennen.

Die Flechten- oder Licheninstärke ist, wie wir uns mehrfach überzeugen konnten, in sehr geringen Mengen in der *Cetraria* enthalten und zeigt in ihren wässrigen Lösungen durchwegs die Eigenschaften gekochter Stärkesolutionen.

Gelöste Licheninstärke wird durch Tanninlösungen, Bleiessig und Barytwasser gefällt.

---

### Rückblick.

Die aus der *Cetraria* erhaltenen heissen wässrigen Auszüge enthalten zwei Kohlenhydrate.

Das in der Hauptmenge vorhandene, für welches wir die Bezeichnung Lichenin beibehalten, ist eine im kalten Wasser schwer lösliche Gallerte, die durch Jod nicht gebläut wird, kein Rotationsvermögen besitzt und in heissem Wasser zu opalisirenden Flüssigkeiten gelöst wird.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Lichenin neben nichtrotierenden Dextrinen leicht krystallisirbaren Traubenzucker.

Das zweite Kohlenhydrat, für welches die Bezeichnung Lichenin- oder Flechtenstärke am passendsten erscheint, besitzt nur die Eigenschaften und das Verhalten einer löslichen Modification der gewöhnlichen Stärke.

---